

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭58—53950

⑯ Int. Cl.³
C 08 L 77/06
C 08 K 7/04

識別記号

厅内整理番号
7142—4 J

⑯ 公開 昭和58年(1983)3月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑯ 自動車用アンダーフード部品

⑰ 発明者 竹澤良夫

名古屋市港区大江町9番地の1
東レ株式会社名古屋事業場内

⑯ 特願 昭56—152974

⑰ 発明者 寺島毅

名古屋市港区大江町9番地の1

⑯ 出願 昭56(1981)9月29日

東レ株式会社名古屋事業場内

⑰ 発明者 深井重徳

東レ株式会社

名古屋市港区大江町9番地の1

東レ株式会社名古屋事業場内

⑰ 発明者 千葉一正

⑯ 出願人

東京都中央区日本橋室町2丁目

名古屋市港区大江町9番地の1

東レ株式会社名古屋事業場内

2番地

明細書

1. 発明の名称

自動車用アンダーフード部品

2. 特許請求の範囲

(A) 脂肪族ポリアミド25～95重量%および(B) 芳香族アミノ酸および/または芳香族ジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミド5～75重量%からなる混合物100重量部に対し、(C) 無機質強化材5～200重量部を含有せしめた配合物を成形してなる自動車用アンダーフード部品。

3. 発明の詳細な説明

本発明は塩化カルシウムや塩化亜鉛などの金属ハロゲン化物を主剤とする路面凍結防止剤に対する耐性が良好で、しかも耐衝撃性や引張強度などの機械的性質がすぐれたポリアミド製の自動車用アンダーフード部品に関するものである。

近年自動車産業において、燃費向上のための

軽量化、防霜性および遮音効果等を目的に、従来の金属部品を樹脂化する傾向が目立っている。なかでもガラス繊維などの強化材を含有する強化ポリアミド樹脂は、耐衝撃性、引張強度および曲げ弾性率等の機械的性質に優れ、しかも良好な耐熱性、耐薬品性、耐摩耗性および寸法安定性などを有するという特徴を生かして、自動車のアンダーフード部品、たとえばクーリングファン、ラジエータータンクのトップおよびベース、シリンドーヘッドカバー、オイルパン、ギャ、バルブ、ブレーキ配管、燃料配管用チューブ、その他の排ガス系統部品およびコネクターなどの電気系統部品など種々の機能部品への応用が注目されている。

しかし、強化ポリアミド樹脂の内で通常よく使用される強化ナイロン6や強化ナイロン66などの比較的アミド基濃度の高い強化脂肪族ポリアミドは、無機の金属塩に対し本質的に強い親和力を有しているため、過酷な条件においては塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化亜

膜等の金属板に侵されて、短時間のうちにクラックを発生するという重大な欠点を有している。一般に寒冷地方の道路には、とくに冬期の路面凍結を防止するために塩化カルシウム、塩化マグネシウムなどを主剤とする凍結防止剤が多量に散布されるが、これらの無機金属膜が高湿度環境にある自動車のアンダーフード部品に付着すると部品にひび割れを生ずることになるため、それに起因する車の事故を招く危険性が多分にある。したがつて強化ナイロン6や強化ナイロン66などからなる自動車用アンダーフード部品はすぐれた強靭性や耐熱性を有し、かつ安価にもかかわらず道路凍結防止剤に対する耐性が十分でないことから用途拡大が制限されているのが実状である。

一方、強化ナイロン11や強化ナイロン12などに代表されるアミド基濃度の低い強化脂肪族ポリアミドは優れた耐金属ハロゲン化物性を有しており、耐薬品性も優れているので、特殊な機能部品に使用されているが、金属代替素材

- 3 -

出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は内脂肪族ポリアミド20～95重量%および④芳香族アミノ酸および/または芳香族ジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミド5～75重量%からなる混合物100重量部に対し、①無機質強化材5～200重量部を含有せしめた配合物を成形してなる自動車用アンダーフード部品を提供するものである。

ナイロン6・1またはこれとヘキサメチレンテレフタルアミドとの共重合体（ナイロン6・1/6・T）などのポリアミドをマトリックス樹脂とする強化樹脂が、通常の強化ナイロン6や強化ナイロン66などと同等またはそれ以上の強度や弾性率を有することがすでに知られているが（例えば特公昭45-29387号公報および特開昭53-51251号公報）、この強化ナイロン6・1または6・1/6・Tからなる成形品はナイロン6やナイロン66と同様に金属ハロゲン化物に対する耐性が劣り、塩化カルシウムな

特開昭58-53950(2)
としての引張強度、曲げ弾性率等の機械的物性および耐熱性が不足しており、しかも材料価格が高い事もあって極めて制限された用途にしか応用されない。

以上のことから、強化ナイロン11あるいは強化ナイロン12などと同等以上の耐金属ハロゲン化物性を有しており、かつ強化ナイロン6あるいは強化ナイロン66などと同等以上の機械的性質を有する材料の出現が熱望されているのが現状である。

そこで本発明者らは前記した如き要求性能を満足する強化ポリアミド系自動車用アンダーフード部品の取得を目的として検討した結果、ナイロン6やナイロン66などの脂肪族ポリアミドに対し、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン6・I）に代表される芳香族成分を含有するポリアミドを特定量混合し、さらに強化材を含有せしめた配合物からなる成形品が上記要求性能を満たし、自動車用アンダーフード部品としてのすぐれた性能を発揮することを見

- 4 -

どと接触する際に空孔やクラックを生じ易いという欠点がある。

しかるにこれら金属ハロゲン化物に対する耐性が劣る脂肪族ナイロンとナイロン6・Iの両者を混合し、これに強化材を含有せしめた配合物を成形して得られる本発明の自動車用アンダーフード部品は、驚くべきことに金属ハロゲン化物に対する耐性が極めて改良され、しかも強化材含有量を同一水準で比較した場合に強化ナイロン6や強化ナイロン66および強化ナイロン6・Iよりもさらにすぐれた機械的性質を発揮する。

またナイロン6、ナイロン66などとナイロン6・Iなどの混合物についてはすでにフラットスポット性の改良織維（特公昭40-17083号公報、特公昭41-7889号公報など）、高収縮性織維（特公昭42-18575号公報、特開昭52-132150号など）、延伸性やガスバリヤ性の向上したフィルム（特開昭51-68660号、特開昭52-127977号、

特開昭53-6355号、特開昭53-88053号など)および寸法安定性や衝撃強度のすぐれた成形品(特公昭50-39689号公報)として応用することが検討されているが、これにさらにガラス繊維などの強化材を含有せしめた配合物を自動車用アンダーフード部品の分野に適用することおよびその際に耐金属ハロゲン化合物性および機械的性質における上記の如き相乗的な改良効果が得られることは全く知られていない。つまり本発明は特定の強化ポリアミド組成物が癸する新規な相乗効果を見出し、この組成物を自動車用アンダーフード部品という特定の用途に適用して、その効果を最大限に活用することに発明の根拠を置くものである。

本発明で使用する(Ⅰ)脂肪族ポリアミドとは、ポリカブロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンジアミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリウニデンカメチレンジアミド(116)、ポリウニデンカムアミド(ナイロン11)、ポリ

特開昭58-53950(3)
ラクロアミド(ナイロン12)およびこれらの共重合体、混合重合体などを意味する。ここでいう脂肪族ポリアミドの重合度には特に制限はなく通常相対粘度2.0~6.0の範囲内にあるものを任意に選択できるが、粗成物の溶融粘度を考慮すると、比較的低粘度であることが好ましい。なお本発明でいう相対粘度とはポリマ1gを98%濃硫酸100mlに溶解し、25°Cで測定した値である。

本発明で使用する(Ⅱ)成分としての芳香族アミノ酸および/または芳香族ジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミドとは芳香族アミノ酸および/または芳香族ジカルボン酸、たとえばバラアミノメチル安息香酸、バラアミノエチル安息香酸、メタアミノメチル安息香酸、テレフタル酸、イソフタル酸などを主要構成成分とする溶融重合が可能なポリアミドを意味する。ポリアミドの他の構成成分となるジアミンはヘキサメチレンジアミン、ウニデンカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2,2,4-ノ

- 7 -

2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、バラキシリレンジアミン、バラアミノシクロヘキシルメタン、バラアミノシクロヘキシルプロパン、ビス(3-メチル、4-アミノシクロヘキシル)メタン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、イソホロンジアミンなどを使用することができる。また必要に応じて用いられる共重合成分は特に限定なく、 ϵ -カブロラクタム、 ϵ -ラウロラクタム、11-アミノウニデンカン酸、12-アミノドデカン酸などのラクタムまたはアミノ酸、前記した各種ジアミンとアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンニ酸などの脂肪族ジカルボン酸との等モル塩などが利用できる。これらの成分からなるポリアミドの代表例を挙げるとバラアミノメチル安息香酸と ϵ -カブロラクタムとの共重合ポリアミド(ナイロンAMBA/6)、ヘキサメチレンジアミン・イソフタル酸塩あるいはヘキサメチレンジアミ

- 8 -

ン・テレフタル酸塩を主成分とし、 ϵ -カブロラクタム、12-アミノドデカン酸、ヘキサメチレンジアミン・アジピン酸塩、バラアミノシクロヘキシルメタン・アジピン酸塩などを共重合成分とするポリアミド(ナイロン61、61/6T、61/12、6T/6、6T/66、61/PACM6)、2,2,4-/2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン・テレフタル酸塩を主成分とするポリアミド(ナイロンTMDT、TMDT/61)、バラアミノシクロヘキシルメタン・イソフタル酸塩またはビス(3-メチル、4-アミノシクロヘキシル)メタン・イソフタル酸塩を主成分とし、ヘキサメチレンジアミン・ドデカンニ酸塩、12-アミノドデカン酸などを共重合成分とするポリテミド(ナイロンPACMI/612、DMPACMI/12)などである。もちろん上記したポリアミドの二種以上を併用することも可能である。なおこれら(Ⅱ)成分としてのポリアミドの中ではナイロン61の使用が最も推奨される。この(Ⅱ)成分とし

2種類以上の強化材を併用してもよい。

本発明の自動車用アンダーフード部品は(A)脂肪族ポリアミドを25～95重量%、好ましくは40～80重量%および(B)成分ポリアミド5～75重量%、好ましくは20～60重量%からなる混合物100重量部に対し、(C)無機質強化材5～200重量部、好ましくは20～90重量部を含有せしめた配合物から構成される。ここで(A)脂肪族ポリアミドの混合量が、マトリックスポリアミドに対し25重量%以下では耐熱水性が低下し、また95重量%以上では、金属ハロゲン化物に対する耐性が失なわれるため好ましくない。また無機質強化材の配合量がマトリックスポリアミド100重量部に対し5重量部以下では強化効果が発現されず、200重量部以上ではポリアミド自体の特徴が発揮されず、逆に機械的性質が低下するため好ましくない。

上記2種のポリアミド(A)、(B)および(C)無機質強化材の混合方法は特に限定されず通常公知の

- 11 -

いずれの方法をも採用することができます。たとえば、両ポリアミド樹脂のペレット、粉末、細片などと強化材を公知の混合機で均一に混合した後、十分な混練能力のある押出機で溶融混練し、次いで成形する方法が適している。また両ポリアミド樹脂のペレット、粉末、細片などを混合機で均一混合した後、押出機で溶融混合したペレットと強化材とを押出機で溶融均一混練する方法、各ポリアミド樹脂のペレット、粉末、細片などと強化材とを混合機で均一混合した後、別々に押出機で溶融混合したペレットを成形する際に直接成形機内で溶融混練し、次いで成形する方法および予め押出機などを用いて混練ペレット化することなく成形機内で直接混合する方法などを採用できる。

本発明の自動車用アンダーフード部品は上記配合物を射出成形、押出成形、ブロー成形、真空成形など一般に熱可塑性樹脂で公知の成形方法に供することにより成形されるが、とくに射出成形、または押出成形によって得られたクー

- 12 -

リングファン、ラジエーター・タンク、シリンドリヘッドカバー、オイルパン、ギヤ、バルブ、ブレーキ配管、燃料配管、その他のチューブ、パイプ、他の排ガス系統部品、コネクター、スイッチなどの電気系統部品、シート、パウジングなどが有用である。なお、このようにして得られた成形部品に塗装、蒸着、接着などの二次加工を施すこともできる。

また、本発明の自動車用アンダーフード部品には、その成形性、物性を損わない限りにおいて他の成分、たとえば顔料、染料、耐熱剤、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、結晶核剤、荷電防止剤、可塑剤、他の重合体などを添加導入することができる。

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳述する。なお、実施例および比較例に記した試験片の物性測定は次の方法にしたがつて行なった。

- (1) 引張試験 : ASTM D 6 3 8
- (2) 曲げ試験 : ASTM D 7 9 0
- (3) アイソツト衝撃試験 : ASTM D 2 5 6

-332-

- 13 -

- 14 -

(4) 耐塩ハロゲン化物試験：アンダーフード成形品を90℃の温水中に24時間浸漬した後、100℃のギヤーオーブン中に放置し1時間後に50%塩化カルシウム液を水滴状態で吹き付ける処理を1サイクルとして成形品にひび割れが発生するまでのサイクル数を測定した。

実施例1

相対粘度2.8のナイロン66:50重量%およびヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の等モル量を溶融混合して得た相対粘度2.0のナイロン61:50重量%の合計100重量部に対し、さらにシラン処理を施したガラス繊維（単繊維径：1.3μ、繊維長3mmのチヨップドストランドガラス繊維）を50重量部添加均一混合肥し、280℃に設定した6.5mmφ口径の押出機で溶融混練した後ペレット化した。

次にこのペレットを真空乾燥した後、名機の射出成形機を使用してシリンダ温度280℃、金型温度95℃の条件下でクーリングファンを

成形した。得られた成形品を90℃温水中で24時間処理後、小型モーターに取付け、100℃のギヤーオーブン中に回転させて、前記の耐塩化カルシウム性のサイクルテストを行なった。この結果、10サイクルまで全くひび割れの発生はなく、極めて優れた耐塩化カルシウム性を有する成形品を得ることができた。

また上記で用いたナイロン66:100重量部に対し、ガラス繊維50重量部を添加した混合物を上記と同様に溶融混練し、同様にして得られたクーリングファンを用いて全く同様に耐塩化カルシウム性のサイクルテストを行なつたところ、僅か1サイクルで成形品の全表面にひび割れ（クラック）が発生した。

さらに上記で用いたナイロン61:100重量部に対し、ガラス繊維50重量部を添加した混合物を上記と同様に溶融混練し、同様に成形して得られたクーリングファンを用いて全く同様に耐塩化カルシウム性のサイクルテストを行なつたところ、僅か1サイクルでクラックが発

- 15 -

生して成形品が破損してしまった。

またナイロン66とナイロン61の量比を第1表のNo.4のように変更して、同様に成形品を得て耐塩化カルシウム性のサイクルテストを行なつた結果、1サイクルで表面にクラックが発生した。

これらの結果および前記各条件で成形した試験片の機械的性質を測定した結果を表1に併せて示す。

- 16 -

		実験品	1	2	3	4
配合組成	(A) 脂肪族ポリアミド	重合体	ナイロン66	ナイロン66	—	ナイロン66
		相対粘度	2.80	•	—	2.80
		配合量 (重量%)	50	100	—	97
	(B) ポリアミド	重合体	61	—	61	•
		相対粘度	2.05	—	2.05	•
		配合量 (重量%)	50	—	100	3
(C) 無機質強化材	種類	ガラス繊維	•	•	•	•
	配合量 (重量% / ポリマー100重量部)	50	•	•	•	•
耐塩化カルシウム性	クラック発生までのサイクル数	10以上	1	1	1	1
機械的性質	引張強度 (kg/cm ²)	1900	1800	1800	1800	1800
	曲げ強度 (kg/cm ²)	2800	2700	2700	2700	2700
	曲げ弹性率 (kg/cm ²)	10.8×10^4	10.5×10^4	11.3×10^4	10.5×10^4	10.5×10^4
	アイソツト直角強度 (kg·cm/cm ² /ツチ)	10.2	9.5	9.7	9.5	9.5

- 18 -

第1表から明らかなように、本発明の成形品(No.1)は強化ナイロン66または強化ナイロン61の成形品(No.2、3)に比し、耐塩化カルシウム性が飛躍的に向上しており、しかも2種のポリアミド(A)、(B)のブレンドにより、これら各ポリアミド単独の強化品よりも相乗的に向上した機械的性質を有することが明らかである。またポリアミドマトリックス中のナイロン61の混合量が5重量%以下(No.4)では耐塩化カルシウム性が低下する。

三、術例 2

第2表に示した各種脂肪族ポリアミド(IV)、芳香族ジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミド(V)および強化材(VI)をそれぞれの量比で混 合し、実施例1と同様の条件で溶融混練ペレット化した。

次に各ペレットから第2表に示した射出成形条件で試験片を成形し、それぞれの耐塩化カルシウム性および機械的性質を評価した。これらの結果を第2表に示す。

なお第2表におけるポリアミド例の詳細は次のとおりである。

T M D T - - - 2,2,4 および 2,4,4-トライメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸からなるポリマー

6 I / P A C M 6 (75 / 25) ヘキサ
 メチレンジアミン・イソフタル酸塩 75 質量
 % と バラアミノシクロヘキシルメタン・アジ
 ピン酸塩 25 質量% からなる共重合ポリアミ
 ド

P A C M I / 1 2 (7 0 / 3 0) パラアミノシクロヘキシルメタン・イソフタル酸塩
7 0 重%と 1 2 -アミノドデカン酸 3 0 重%からなる共重合ポリアミド

6 J / 6 T (60 / 40) ヘキサメチレンジアミン・イソフタル酸塩 60 重量% とヘキサメチレンジアミン・テレフタル酸塩 40 重量% からなる共重合ポリアミド

実験 N <small>o</small>			5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
配 合 組 成 成 物	(A) 芳香族ジカルボン酸を 主たる構成成分とする ポリアミド	重合体	TMDT	61	61/PAOMS: 75/25	PAOMS/12 70/30	61/6T 60/40	61	61	TMDT	TMDT	61/6T 60/40
		相対粘度	2.75	1.82	2.14	1.95	*	1.90	1.79	2.75	*	1.90
		配合量 (重量%)	40	*	*	*	*	30	60	30	50	*
		重合体	ナイロン66	*	*	*	*	ナイロン6	ナイロン610	ナイロン6	*	*
	(B) 脂肪族ポリアミド	相対粘度	2.80	*	2.76	*	*	2.75	2.59	2.75	*	2.82
		配合量 (重量%)	60	*	*	*	*	70	40	70	50	*
	(C) 強化材	種類	ガラス繊維	*	*	*	*	*	*	*	炭素繊維	*
		配合量 (重量部/半リットル100重量部)	45	55	45	85	50	*	55	85	45	25
混合物の射出成形 条件	シリンド温度 (°C)	280	*	*	*	*	260	*	*	*	*	*
	金型温度 (°C)	95	*	*	*	*	80	*	*	*	*	*
耐塩化カルシウム性	クラックが発生する までのサイクル数	20以上	18	16	20以上	15	13	20以上	14	20以上	*	*
機械的性質	引張強度 (kg/cm ²)	1800	1900	1900	2000	1600	1800	1700	2100	2500	2000	
	曲げ強度 (kg/cm ²)	2600	2700	2500	2800	2400	2700	2600	2900	3300	2700	
	曲げ弾性率 (kg/cm ² /cm ²)	95×10 ⁴	105×10 ⁴	93×10 ⁴	108×10 ⁴	89×10 ⁴	98×10 ⁴	102×10 ⁴	110×10 ⁴	185×10 ⁴	135×10 ⁴	
	アイソット衝撃強度 (kg·cm/cm ² /ソーチ)	8.5	10.7	8.2	11.0	8.8	10.8	9.7	12.2	4.0	4.5	

- 21 -

第2表の結果から明らかのように、本発明の自動車用アンダーフード部品はいずれもすぐれた耐塩化カルシウム性と機械的性質を有している。またこれらの成形品を100°Cの熱水中で500時間処理したがいずれも成形品表面、内面とともに異常がなく、良好な耐熱水性を有していた。

特許出願人 東レ株式会社

手続補正書

昭和年月日

57.1.25

特許庁長官 島田春樹 殿

1. 事件の表示

昭和56年特許願第152974号

2. 発明の名称

自動車用アンダーフード部品

3. 补正をする者

事件との関係 特許出願人
 住所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地
 名称 株式会社
 代表取締役 伊藤元
 社長 川井元



4. 补正命令の日付

自 然

5. 补正により増加する発明の数 0

6. 补正の対象

明細書中「特許請求の範囲」および
「発明の詳細な説明」の各部分に
57.1.25

7. 补正の内容

(別紙)

- (1) 明細書中第 1 頁 5 ~ 11 行の「特許請求の範囲」を別紙のとおり補正する。
- (2) 明細書中第 4 頁 17 行、第 5 頁 5 行、第 8 頁 12 行および第 19 頁 15 ~ 14 行の「ポリアミド」を「非晶性ポリアミド」と補正する。
- (3) 明細書中第 9 頁 17 行
「パラアミノメチル安息香酸」を「メタアミノメチル安息香酸」と補正する。
- (4) 明細書中第 10 頁 6 行
「6T/6、6T/66、」を「6I/6、6I/66、」と補正する。
- (5) 明細書中第 11 頁 8 行
「成形複合」を「密着複合」と補正する。

特許請求の範囲

- (A) 布防族ポリアミド 25 ~ 95 重量% および(B)
芳香族アミノ酸および/または芳香族ジカルボン
酸を中心構成成分とする非晶性ポリアミド 5 ~
75 重量% からなる複合物 100 重量部に対し、
(C) 無機質強化材 5 ~ 200 重量部を含有せしめた
配合物を成形してなる自動車用アンダーフード部
品。